Ueber

die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acetophenonacetessigester (Phenacylacetessigester) und Acetophenonaceton (Phenacylaceton).

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Otto Matzdorff

aus Züllichau.

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juli 1904.

Erlangen 1905.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob in Erlangen.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. Paal.
Dekan: Herr Prof. Dr. Geiger.

Dem Andenken seines lieben Vaters

Herrn Bürgermeister Wilhelm Matzdorff

und

seiner teuren Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

A. Theoretischer Teil.

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat und substituierten Hydrazinen, speziell Phenylhydrazin auf γ-Diketone und γ-Diketonsäureester ist schon wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Je nach den Versuchsbedingungen und je nach der Art der Hydrazine können die Reaktionen einen sehr verschiedenen Verlauf nehmen und zur Bildung von Hydrazonen, Hydropyridazinderivaten, Hydropyridazonen und Amidopyrrolen führen. Auch die Entstehung von Pyrazolonabkömmlingen erscheint nicht ausgeschlossen.

Die ersten γ-Diketone und deren Carbonsäureester sind schon vor Jahren von C. Paal dargestellt worden[1]. Es waren dies das Acetophenonaceton (Phenacylaceton)

$$C^6H^5CO \,.\, CH^2 \,.\, CH^2CO \,.\, CH^3,$$

das Acetonylaceton, $CH^3 \,.\, CO \,.\, CH^2 \,.\, CH^2CO \,.\, CH^3$ und das Diphenacyl (sym. Dibenzoylaethan)

$$C^6H^5CO \,.\, CH^2 \,.\, CH^2 \,.\, CO \,.\, C^6H^5$$

sowie deren Monocarbonsäureester.

Man stellt die γ- oder 1 : 4 Diketone durch Einwirkung von monohalogensubstituierten Ketonen auf Natracetessigester dar:

$$R.CO.CH.Na.CO^2C^2H^5 + R.CO.CH^2\text{—hal.} = \text{Na hal.} + \underset{\displaystyle CO^2C^2H^5}{R.CO.\underset{|}{CH}}.CH^2COR$$

(R = Methyl oder Phenyl, hal = Halogen = Cl, Br oder J.)

---

1) Ber. der Chem. Ges. XVII, 2759 und XVIII, 58.

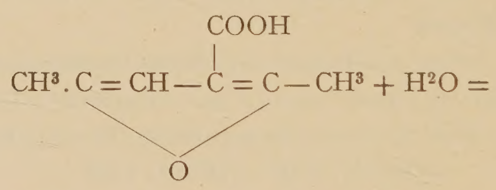
Die Bildung des Diketons geht, wenn man das Condensationsprodukt mit verdünnten Alkalien oder Säuren behandelt, unter Verseifung und Kohlensäureabspaltung vor sich.

So entsteht das genannte Acetonylaceton durch Erhitzen des von Weltner[1]) zuerst dargestellten Acetonylacetessigäthers mit schwach angesäuertem Wasser unter Druck. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$\mathrm{CH^3 . CO . \underset{\displaystyle |\atop CO^2C^2H^5}{CH} . CH^2 . CO . CH^3 + H^2O =}$$

$$\mathrm{CH^3 . CO . CH^2 . CH^2 . CO . CH^3 + CO^2 + C^2H^5OH.}$$

Ebenso erhielt C. Paal[2]) diesen Körper durch Erhitzen der Pyrotritarsäure mit angesäuertem Wasser:



$$\mathrm{CH^3 . CO . CH^2 . CH^2 . CO . CH^3 + CO^2.}$$

Die Bildung des Acetophenonacetons (Phenacylacetons) geht nach C. Paal[3]) analog der obigen vor sich durch Einwirkung von Bromacetophenon (Phenacylbromid) auf Natracetessigester:

$$\mathrm{CH^3 . CO . CH . NaCO^2C^2H^5 + C^6H^5 . CO . CH^2 Br =}$$

$$\mathrm{CH^3 . CO . \underset{\displaystyle |\atop CO^2C^2H^5.}{CH} . CH^2 . CO . C^6H^5 + NaBr.}$$

---

1) Ber. der Chem. Ges. XVII, 66.

2) loco citato.

3) Ber. der Chem. Ges. XVI, 2865.

Die bezügliche Säure entsteht nach der Methode von Ceresole[1]) durch Behandlung dieses Esters mit schwacher Kalilauge.

Vor 5 Jahren stellte L. Knorr[2]) das Acetonylaceton dar durch Erhitzen des Diacetbernsteinsäureesters, welcher den Dicarbonsäureester dieses Diketons bildet, mit Wasser auf 160° als Verseifungsprodukt, sowie durch Verseifen mit ganz verdünntem Alkali (dreiprozentiger Natronlauge), wodurch sich der Ester nach folgender Formulierung glatt in Alkohol, Kohlensäure und Acetonylaceton spaltet:

$$\begin{array}{l} CH^3 . CO . CH - CH . CO . CH^3 + {}_2H^2O \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad = \\ \qquad C^2H^5O^2C \qquad CO^2H^5C^2 \qquad\qquad\qquad\quad = \\ {}_2C^2H^5OH + {}_2CO^2 + CH^3 . CO . CH^2 . CH^2 . CO . CH^3. \end{array}$$

Die freien Acetessigsäuren, die besonders von Wislicenus studiert wurden, sind sehr leicht zersetzlich und gehen beim Erhitzen bald in Ketone unter Kohlensäureabspaltung über; ebenso verhalten sich die γ-Diketonester:

$$\begin{array}{l} CH^3 . CO . CH . CH^2 . CO . C^6H^5 + KOH \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad = \\ \qquad CO^2C^2H^5 \qquad\qquad\qquad\quad = \\ C^2H^5OH + CH^3 . CO . CH . CH^2 . CO . C^6H^5. \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad COOK \\ CH^3 . CO . CH . CH^2 . CO . C^6H^5. \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad = \\ \qquad\qquad COOK \\ CH^3 . CO . CH^2 . CH^2 . CO . C^6H^5 + CO^2. \end{array}$$

---

1) Ber. der Chem. Ges. XV, 1871.

2) Ber. der Chem. Ges. XXII, 168 und 2100.

Das sym. Dibenzoylaethan oder Diphenacyl kann einmal nach C. Paal und Kapf[1]) durch Ketonspaltung aus dem Phenacylbenzoylessigester oder mittels der Friedel-Kraft'schen Synthese aus Benzol und Succinylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid nach Claus und Werner[2]) dargestellt werden:

$$\begin{array}{l} CH^2.COCl \\ | \qquad + 2C^6H^6 \\ CH^2.COCl \qquad = \\ CH^2.COC^6H^5 \\ | \qquad + 2HCl. \\ CH^2.COC^6H^5 \end{array}$$

Schliesslich ist es auch zu gewinnen aus Diphenacylbromid, $C^{16}H^{13}O^2Br$ nach Victor Fritz[3]), der es daraus durch Reduktion mit Magnesium und verdünntem Alkohol gewann.

Wichtig sind die γ-Diketone durch das Vermögen unter Umständen in Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivate überzugehen.

In neuerer Zeit gesellten sich zu den gesättigten γ-Diketonen auch noch ungesättigte Verbindungen vom Typus:

$$R — CO — C\acute{R} = C\acute{R} — CO — R$$

($\acute{R}$ = H oder Kohlenwasserstoffrest).

Während das bekannteste Hydrazinderivat, das Phenylhydrazin, mit den γ-Diketonen und ihren Estern in der Regel Mono- und Dihydrazone bildet, ist das Hydrazinhydrat zur Bildung heterocyklischer, ringförmiger Verbindungen befähigt. Diese heterocyk-

1) Ber. der Chem. Ges. XXI, 3056.
2) Ber. der Chem. Ges. XX, 1374.
3) Ber. der Chem. Ges. XXIX, 1750.

lischen Verbindungen können entweder Pyridazindervate oder Amidopyrrolabkömmlinge sein.

Der verschiedene Reaktionsverlauf, den die Einwirkung von Hydrazinen auf gesättigte und ungesättigte γ-Diketonsäureester und freie γ-Diketone nehmen kann, geht am besten aus der Zusammenstellung folgender Beispiele hervor.

1. Bildung von Hydrazonen.[1])

Wie erwähnt, wirkt Phenylhydrazin auf Acetonylaceton, Phenacylaceton und Diphenacyl unter Bildung von mono- und bis - Hydrazonen ein. So entsteht beim Erhitzen von Acetonylaceton mit überschüssigem Phenylhydrazin oder auch beim Versetzen des Diketons mit essigsaurem Phenylhydrazin das Bisphenylhydrazon:

$$\begin{array}{ccccc} CH^3 . & C & . CH^2 . CH^2 & C & . CH^3 \\ & \| & & \| & \\ C^6H^5 . & N^2H & & N^2H & . C^6H^5. \end{array}$$

Acetophenonaceton (Phenacylaceton) reagiert mit Phenylhydrazin unter Bildung von Phenacylacetonphenylhydrazon:

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - C - CH^2 - CH^2 - CO - CH^3 \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad N^2H - C^6H^5 \end{array}$$

oder

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CO - CH^2 - CH^2 - C - CH^3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad N^2H - C^6H^5, \end{array}$$

während mit überschüssigem Phenylhydrazin ein Dehydrophenacylacetonphenylhydrazon gebildet wird:

$$C^{11}H^{12}O^2 + C^6H^8N^2 = C^{17}H^{16}N^2 + 2H^2O.$$

Das Diphenacyl verbindet sich mit Phenylhydrazin beim Erhitzen auf Siedetemperatur zum Diphenacyl-

---

1) C. Paal, Habilitationsschrift, Würzburg 1890.

dihydrazon, welches beim Ansäuern der Mischung mit Essigsäure krystallinisch ausfällt:

$$C^6H^5C\,.\,CH^2\,.\,CH^2\,.\,C\,.\,C^6H^5$$
$$\quad\ddot{}\qquad\qquad\qquad\ddot{}$$
$$N^2H\,.\,C^6H^5 \quad N^2H\,.\,C^6H^5.$$

2. Bildung von Hydropyridazinderivaten.

Alexander Smith und Ransom[1]) stellten aus Desylacetophenon, dem α, β-Dibenzoylphenylaethan

$$C^6H^5CO\,.\,CH(C^6H^5)CH^2COC^6H^5$$

und dessen Analogen durch Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydrazinhydrat die entsprechenden Hydropyridazine dar, die leicht in Pyridazinderivate übergehen. Die Condensationen verlaufen nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C^6H^5 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ C^6H^5 - C = C(OH) + C^6H^5.NH.NH^2 = 2HO_2 + \\ \qquad\quad | \\ \qquad HC = C(OH) \text{ oder } NH^2 - NH^2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad C^6H^5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad C^6H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5 - C = C - NH \\ \qquad\qquad | \qquad\ \ | \\ \qquad\quad HC = C - N.C^6H^5 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\quad C^6H^5 \end{array}$$

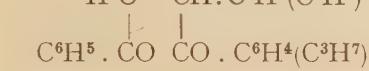
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad C^6H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \text{resp. } C^6H^5 - C = C - NH \\ \qquad\qquad\qquad HC = C - NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad C^6H^5 \end{array}$$

Bei der Einwirkung von Hydrazin wurde auch das um 2 Wasserstoffe ärmere Oxydationsprodukt und das Monohydrazid nebenbei erhalten.

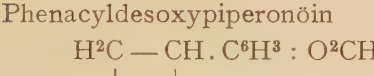
---

1) Annalen 289, pag. 313 und 325.

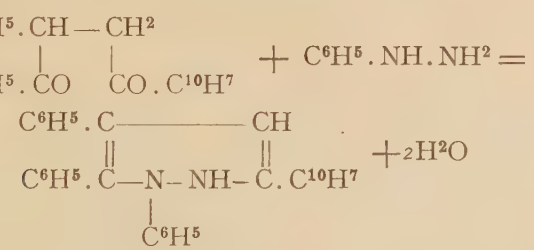
Smith und Ransom[1]) stellten ferner die entsprechenden Pyridazinderivate mit Phenylhydrazin dar aus Phenacyldesoxycuminöin.



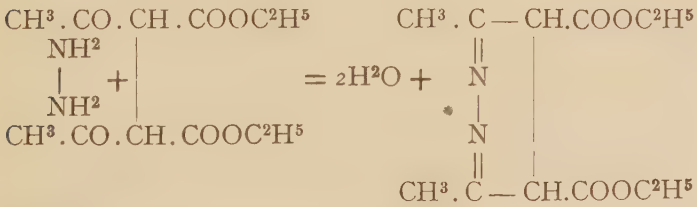
und aus Phenacyldesoxypiperonöin



A. Smith und Mc. Coy[2]) gewannen aus Desyl-β-Acetonaphton und Phenylhydrazin ein Dihydropyridazinderivat:



Ferner erhielten C. Paal und J. Ubber[3]), sowie unabhängig von diesen Bülow Hydropyridazinderivate aus Diacetbernsteinsäureester mit Hydrazinhydrat nach folgender Formulierung:



den Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureaethylester.

---

1) Annalen 289, pag. 321.

2) Ber. der Chem. Ges. XXXV, 2170.

3) Inangural-Dissert. Erlangen 1903.

Ebenso gewann G. Korschun[1]) auf gleichem Wege aus Acetonylacetessigester den Dimethyldihydropyridazinmonocarbonsäureester.

Von Paal und Dencks[2]) wurde weiter aus Diphenacyl und Hydrazinhydrat ein Diphenyldihydropyridazin gewonnen:

Schliesslich gelangten Borsche und Spannagel[3]) durch Erhitzen von Phenacylacetessigestermonophenylhydrazon mit Acetanhydrid oder für sich auf 160—170° zum Methyldiphenyldihydropyridazincarbonsäureaethylester.

3. Bildung von Pyridazinderivaten.

Die vorstehend erwähnten Synthesen von Dihydropyridazinderivaten führen auch zu den Pyridazinderivaten, da erstere ungemein leicht, zum Teil schon durch den Sauerstoff der Luft zu Pyridazinderivaten oxydiert werden. Auch aus ungesättigten γ-Diketonen können direkt Pyridazinderivate entstehen. Beispiele hiefür bieten die Synthese des Diphenylpyridazin-

1) Ber. der Chem. Ges. XXXVII, 2187.

2) Inaugural-Dissert. Erlangen 1902.

3) Annalen 331, pag. 310.

dicarbonsäureaethers und des Diphenylpyridazins aus Dibenzoylmaleïnsäureester, der cis-Form des Dibenzoylaethylendicarbonsäureesters:

$$C^6H^5.CO.C.CO^2.C^2H^5$$
$$\vdots\vdots$$
$$C^6H^5.CO.C.CO^2.C^2H^5$$

und aus den Dibenzoylaethylenen durch Einwirkung von Hydrazinhydrat nach C. Paal und H. Schulze[1]). Die Dibenzoylaethylene entstehen durch Erhitzen über die Schmelzpunktstemperatur aus der Dibenzoylaepfelsäure unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser in zwei stereoisomeren symmetrischen Formen:

	I.		II.
»cis.«	$C^6H^5.CO.C.H$	»trans.«	$C^6H^5.CO.C.H$
	$\vdots\vdots$		$\vdots\vdots$
	$C^6H^5.CO.C.H$		$H.C.CO.C^6H^5$.

und sind die ersten Repräsentanten der ungesättigten γ-Diketone vom Typus $R.CO.CH:CH.CO.R$.

4. Bildung von Amidopyrrolderivaten.

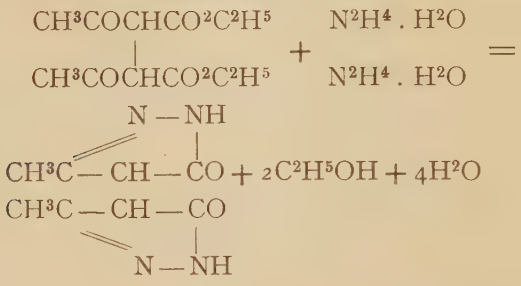
Während, wie oben erwähnt, Hydrazinhydrat nach Bülow und Paal und Ubber auf Diacetbernsteinsäureester in alkoholischer Lösung unter Bildung von Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureestern einwirkt, nimmt die Synthese, wie Bülow[2]) gefunden hat, einen ganz anderen Verlauf, wenn man die Componenten in essigsaurer Lösung auf einander wirken lässt. Es entstehen in diesem Falle die mit obigen Dihydropyridazinderivaten isomeren Amidopyrrolabkömmlinge.

---

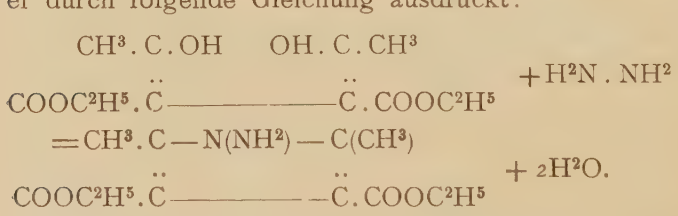
1) Ber. der Chem. Ges. XXXIII, 3784 u. 3795.

2) Bericht der Chem. Ges. XXXV, 4311.

Während Curtius [1]) bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diacetbernsteinsäureester in alkoholischer Lösung neben einem noch nicht aufgeklärten Körper ein (4)-bis-(3)-Methylpyrazolon erhielt nach der Formel:



hat Bülow ausser diesen Verbindungen noch ein Pyrrolderivat, und zwar einen N-Amino-2,5-dimethyl-pyrrol-3,4-dicarbonsäureester isoliert, dessen Bildung er durch folgende Gleichung ausdrückt:

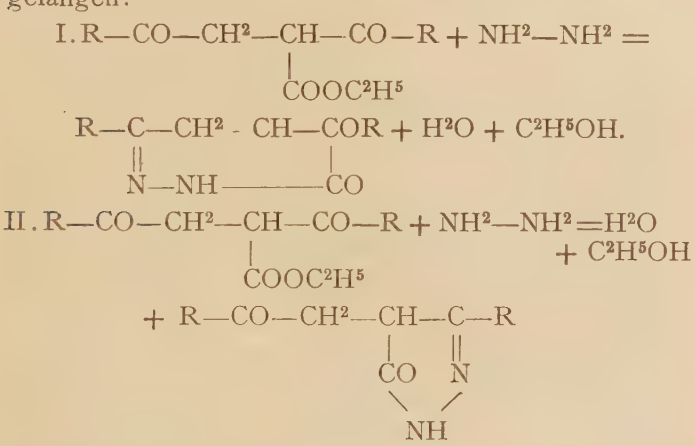


Wichtig ist nun der Nachweis von Bülow, dass, wenn man die Einwirkung in einer Lösung des Esters in Eisessig vornimmt, dasselbe Amidopyrrolderivat rein und frei von Nebenprodukten entsteht. Dass hier tatsächlich ein Amidopyrrolabkömmling vorlag, bewiesen die leichte Zugänglichkeit dieses Esters für die Schotten-Baumann'sche Benzoylierungsmethode, ferner die charakteristischen Pyrrolreactionen und die Synthese der Benzoylverbindung aus Benzoylhydrazin und Diacetbernsteinsäureester.

1) Journ. f. prakt. Chemie 50, pag. 519 (1894).

5. Bildung von Ketopyridazin — und Pyrazolderivaten.

Theoretisch möglich ist ferner auch die Bildung der in dieser Ueberschrift genannten Derivate, wenn Hydrazine auf γ-Diketonsäureester zur Einwirkung gelangen:



Wie aus obigen Formeln ersichtlich, kann aus den γ-Diketonsäureestern je nach dem das Hydrazin sich mit Carboxaethyl und mit dem von diesem entfernteren oder näheren Ketonsauerstoff unter Austritt von Alkohol und Wasser condensiert, ein Pyridazinon- oder ein Pyrazolonderivat entstehen. Beispiele für diesen Verlauf der Reaktion sind bislang nicht bekannt geworden.

Wie schon erwähnt, haben Borsche und Spannagel das Verhalten des Phenylhydrazins auf den Acetophenonacetessigester (Phenacylacetessigester) näher untersucht. Diese Arbeit erschien, während ich selbst mit den im nachstehenden experimentellen Teil beschriebenen Versuchen über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den genannten Ester und auf das aus diesem darstellbare Acetophenonaceton (Phenacyl-

aceton) beschäftigt war. Meine Versuche, bei welchen wechselnde Mengen von Hydrazinhydrat sowohl auf den Ester als auch auf das Diketon in alkoholischer und essigsaurer Lösung zur Einwirkung gelangten, ergaben, dass die Reaktion je nach den Versuchsbedingungen einen sehr verschiedenen Verlauf nehmen konnte und meistens nicht nur zur Bildung eines einzigen einheitlichen Kondensationsproduktes, sondern zu Gemischen von mindestens zwei Körpern führte. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Acetophenonacetessigester (Phenacylacetessigester) in alkoholischer Lösung gelangte ich zum gesuchten Phenylmethyldihydropyridazinmonocarbonsäureaethylester.

Nimmt man dabei einen Ueberschuss von Hydrazinhydrat, so entsteht nebenbei auch noch das Hydrazid dieses Esters. Arbeitet man in essigsaurer Lösung, so tritt bei äquimolekularen Verhältnissen Verharzung auf, während bei einem Ueberschuss von Hydrazinhydrat, entgegen den Erfahrungen von Bülow[1]) am Diacetbernsteinsäureester, kein Amidopyrrolderivat entsteht, sondern ein Produkt, welches mit dem aus alkoholischer Lösung erhaltenen vollkommen identisch war. Eine ähnliche Mannigfaltigkeit der Reaktion ergab sich auch bei der Einwirkung des Hydrazinhydrates auf Acetophenonaceton (Phenacylaceton). Wendet man äquimolekulare Mengen an, so entsteht hauptsächlich ein Körper, den man als dimolekulares Phenylmethyldihydropyridazin bezeichnen könnte. Aber auch in essigsaurer Lösung entsteht wie beim Phenacylacetessigaether ein identisches Produkt. Lässt man

1) Ber. der Chem. Ges. XXXV, 4311.

einen Ueberschuss von Hydrazinhydrat in Eisessig auf das Diketon einwirken, so entsteht in überwiegender Menge derselbe Körper, daneben aber findet sich noch eine intensiv gelb gefärbte Substanz, die aber ihrer geringen Menge wegen in reiner Form nicht isoliert werden konnte.

Einen sehr eigenartigen Verlauf nimmt die Reaktion, wenn das Acetophenonaceton (Phenacylaceton) auf einen Ueberschuss von Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung einwirkt. Es entstehen dann Körper von sehr ähnlichen Eigenschaften, aber verschiedenen Schmelzpunkten, die alle die gleiche empirische Zusammensetzung besitzen, und zwar reagieren je zwei Moleküle des Diketons unter Austritt von Wasser. Obwohl die Bedingungen bei den verschiedenen angestellten Versuchen anscheinend dieselben waren, konnte doch, wie erwähnt, die Bildung von Körpern mit verschiedenen Schmelzpunkten konstatiert werden. Zweifellos handelt es sich hier um Isomere, bei denen die Unterschiede in der Konstitution sterischer Art zu sein scheinen. Das Auftreten ähnlicher Isomerer ist auch schon von Smith und Mc. Coy[1]) bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf ein anologes Diketon, das Acetonylaceton, beobachtet worden.

1) Ber. der Chem. Ges. XXXV, 2170.

B. Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung auf Acetophenonacetessigester (Phenacylacetessigester).

$$\begin{array}{l} CH^3—CO—CH—COOC^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5—CO—CH^2 \end{array}$$

1. Einwirkung von $2^1/_2$ Molekülen in Alkohol.

7 gr der $50\,^0/_0$igen Lösung von Hydrazinhydrat wurden mit etwas absolutem Alkohol verdünnt und in die Lösung 11 gr Phenacylacetessigester gegeben. Es trat sofort starke Erwärmung ein, nach 12 Stunden hatten sich Krystalle abgeschieden, von denen die Lösung durch Abgiessen getrennt wurde. Die Krystelle brachte ich auf Thon und krystallisierte nach dem Trocknen die Substanz aus nicht zu sehr verdünntem Alkohol um. Es schieden sich schon nach 2 Stunden schöne scharfkantige, abgeflachte Täfelchen ab von citronengelber Farbe und starkem Glanze. Ihr Schmelzpunkt lag unscharf bei $87—95^0$.

Dieser Schmelzpunkt liess, da er durch Umkrystallisieren nicht korrigiert werden konnte, darauf schliessen, dass neben dem theoretisch zu erwartenden Methylphenyldihydropyridazinmonocarbonsäureester noch eine andere Substanz zugegen sei. Deswegen wurde von einer Analyse Abstand genommen, vielmehr versucht, durch Verseifung des Gemisches zu

der Säure dieses Esters zu gelangen. Durch Erhitzen mit 10 %iger alkoholischer Kalilauge (1 gr KOH auf 1 gr Substanz) wurde ein Körper erhalten, welcher, gelb von Farbe, völlig amorph war, sich nicht in Benzol, Alkohol, Aether, Ligroïn, leicht in Eisessig, auch in Aceton löste und bei 120° unscharf schmolz.

Da zu hoffen war, die Säure auf diesem Wege rein zu erhalten, erhitzte ich nochmals 1 gr Substanz mit 5 gr alkoholischer Kalilauge (10 %) $^3/_4$ Stunde lang am Steigerohr. Nach Verjagen des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und nach dem Erkalten klar filtriert, dann mit Salpetersäure neutralisiert. Bevor eine neutrale Reaktion erreicht war, fiel noch aus der stark alkalischen Lösung durch den Säurezusatz ein grauer, amorpher Niederschlag aus. Deshalb wurde abfiltriert und das Filtrat zu folgenden Reaktionen verwendet:

1. Eine Probe wurde mit Silbernitrat versetzt — es trat starke Fällung von weisser Farbe ein; später schwache Reduktion.
2. Eine Probe versetzte ich mit Quecksilberchlorid, wobei ebenfalls ein reichlicher, weisser Niederschlag entstand.
3. Mit Kupfersulfat trat eine gallertige, schmutziggrüne Fällung ein.
4. Auch mit Chlorbaryum gab es reichlichen, blassgelben Niederschlag.

Um eventuell aus diesen Salzen die Säure zu gewinnen, wurden die Reaktionsprodukte mit Ausnahme des Baryumsalzes filtriert, die Niederschläge in Wasser suspendiert und Schwefelwasserstoff eingeleitet, um die Metalle als Sulfide abzuscheiden. Nach dem Filtrieren wurde die Flüssigkeit eingedampft. Letztere

hatte gelbe Färbung und schied beim Einengen ausser einigen farblosen Krystallen nur amorphe Flocken ab. Da möglicherweise die aus den Schwermetallen durch Schwefelwasserstoff freigemachte Säure in Wasser unlöslich und deshalb im Sulfidniederschlage enthalten sein konnte, so wurde dieser mit Aether extrahiert, was aber auch resultatlos war.

Eine weitere Substanzmenge verseifte ich nur eine halbe Stunde lang und säuerte die Flüssigkeit mit Essigsäure an. Salzsäure löst in diesem Falle den anfangs entstehenden Niederschlag. Es schieden sich blos vereinzelte Nadeln ab, welche nur zum kleinen Teil farblos waren.

Das Filtrat wurde auch mit Wasser nach dem Eindampfen aufgenommen und mit Kupfersulfat, Bleiacetat und Silbernitrat gefällt. Hierbei wurde das Bleisalz auffallender Weise nach kurzer Zeit gallertig. Aber auch auf diesem Wege wurde die Säure nicht isoliert.

Wiederholte Versuche, die Säure durch Verseifen mit Barythydrat in methylalkoholischer Lösung zu erhalten, führten nicht zum Ziel.

Schliesslich wurde versucht, das Gemisch des erhaltenen Esters mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte zu verseifen. Nach vier Tagen war eine solche Mischung ganz zu einer weissen Masse erstarrt, an den oberen Kolbenrändern von schönen farblosen Krystallen besetzt, von denen noch ein grösserer Teil durch Zusatz von Wasser ausfiel. Die Krystalle hatten die Form von Pyramiden und schmolzen glatt bei 167—168°. Sie schmelzen und destillieren fast ohne Zersetzung. Da die Substanz sich in verdünnter Salzsäure löste, muss sie eine Base sein. Fällt man

sie in dieser Lösung mit Ammoniak und schüttelt mit Aether aus, so ist die Base mit unverändertem Schmelzpunkt zu gewinnen. Umkrystallisiert in Aceton und Wasser. Von einer Analyse musste wegen Mangels an Material Abstand genommen werden.

Da nun anzunehmen war, dass die gesuchte Säure in dem Filtrat zu suchen sei, wurde dasselbe in einer Schale in vacuo verdunstet. Es schieden sich mit der Zeit weisse Krusten ab, die sich in Wasser klar lösten. Auf Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure zu dieser Lösung entstand weder eine Fällung noch eine Trübung, jedoch wurden durch Ausschütteln mit Aether wenige Krystalle isoliert, welche an das Ausgangsprodukt erinnerten.

In dem Filtrate von einer anderen kalten Verseifung erhielt ich mit Essigsäure eine starke Fällung, welche nach dem Troknen bei 161° schmolz unter vorheriger Zersetzung und starker Verkohlung. Beim Erhitzen im Probierrohr entwickelte die Substanz stark Gas und war nicht destillierbar.

Es zeigte sich bei der weiteren Untersuchung bezw. beim Umkrystallieren des Körpers, der durch Einwirkung von N^2H^4 auf Phenacylacetessigestsr entstanden war, dass derselbe in absolutem Alkohol sowohl als auch in Benzol nicht völlig löslich war. In der Tat liess sich das Gemisch durch mehrmaliges fraktioniertes Lösen in einen in kaltem Benzol löslichen und in einen unlöslichen trennen.

a) Der in Benzol lösliche Teil.

Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieben zitronengelbe, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 87°. Dieselben lösten sicht leicht in Aceton, Aether, Alko-

hol, Benzol und Eisessig, weniger in Essigaether und Ligroïn, nicht in Petrolaether.

Analyse.

I. 0,2181 g = 0,5501 g CO^2
0,2181 g = 0,1314 g H^2O
II. 0,1380 g = 14,3 ccm N bei 741 mm B und 12°T.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 68,82 %	68,79 %
H = 6,55 %	6,76 %
N = 11,48 %	11,43 %.

Aus der Analyse ergibt sich die Formel eines (3)-Methyl-(6)Phenyl-dihydro-pyridazin-(5)monocarbonsäureaethylesters. Eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigte die angenommene Formel. Die Bestimmung wurde nach der kryoskopischen Methode von Beckmann ausgeführt:

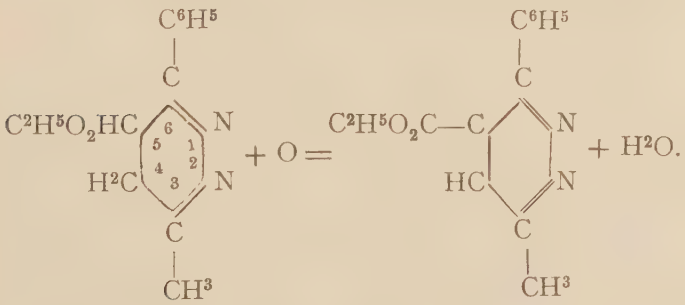
Gew. des Lösungsmittels:	Substanz:
15,254 g Benzol	0,165 g

Depression:
0,22

Mol. Gew. berechnet: 245.
„ „ gefunden: 244,24.

Um die Frage zu entscheiden, ob der entstandene Körper vom S. P. 87° ein Pyridazinderivat oder ein Amidopyrrolabkömmling sei, wurde sein Verhalten gegen salpetrige Säure untersucht. Erfahrungsgemäss wirkt diese auf Dihydropyridazinderivate oxydierend ein, wobei unter Verlust von 2H Pyridazinverbindungen entstehen, während Amidopyrrolderivate durch dieses Reagens in noch nicht näher untersuchter Weise tiefergreifend verändert werden. Eine kleine Probe der Substanz wurde in Essigsäure gelöst, mit

ein paar Tropfen, koncencierter Natriumnitritlösung versetzt und nach kurzem Stehen mit Wasser verdünnt. Nachdem die Essigsäure durch Soda abgestumpft worden war, extrahierte man die Flüssigkeit mit Aether. Der Aetherauszug hinterliess nach dem Verdunsten einen gelben in Nadeln krystallisierenden Rückstand, welcher aus wenig Essigaether-Petrolaether unkrystallisiert wurde. Die Substanz schied sich in langen goldgelben Nadeln aus, die bei 50° schmolzen. Wenn auch aus Mangel an Stubstanz eine Analyse nich ausgeführt werden konnte, so beweist doch der glatte Uebergang des bei 87° schmelzenden Körpers in die Substanz vom S. P. 50°, dass die salpetrige Säure in diesem Falle einfach als Oxydationsmittel gewirkt hattte, und es erscheint daher die Annahme als durchaus gerechtfertigt, dass bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf eine alkoholische Lösung des Phenacylacetessigesters Phenylmethyldihydropyridazinmonocarbonsäureester entsteht, der durch Oxydation mit HNO^2 in den bei 50° schmelzenden Phenylmethylpyridazinmonocarbonsäureester übergeht.



b) Der in Benzol unlösliche Teil.

Dieser Körper konnte sehr gut aus Aceton und überschüssigem Wasser umkrystallisiert werden. Auf

diese Weise erhielt ich schöne farblose, schräg abgeschnittene Hexaëder vom Schmelzpunkt 145°.

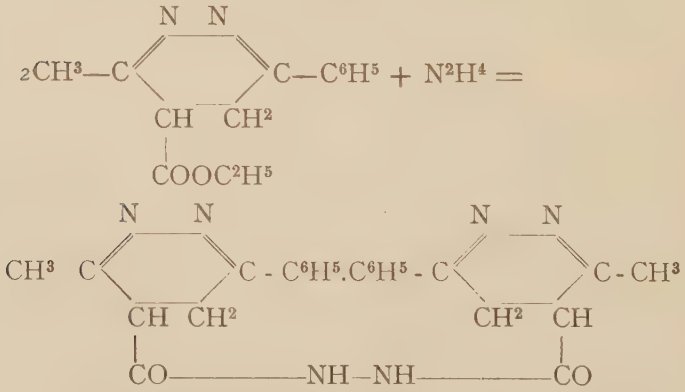
Analyse.

Es gaben

I. 0,1586 g = 0,3896 g CO^2
0,1586 g = 0,0852 g H^2O
II. 0,1819 g = 33 ccm N bei 735 mm B und 19° T.
0,2289 g = 41,7 cmm N bei 730 mm B und 20° T.

Berechnet auf $(C^{12}H^{12}N^3O)^2$:	Gefunden:	
C = 67,29 %	I. 66,99 %	II. —
H = 5,61 %	6,02 %	—
N = 19,63 %	20,15 %.	20,00 %.

Der Analyse zufolge ist die Substanz durch weiteres Einwirken von Hydrazin auf primär gebildeten Methylphenyldihydropyridazinmonocarbonsäureaetyhlester entstanden, und zwar dadurch, dass zwei Moleküle dieses Esters mit Hydrazinhydrat unter Abspaltung von 2 Monokülen Alkohol reagiert haben unter Bildung des betreffenden Hydrazides:



Es sei hierbei noch bemerkt, dass sich bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenacylacetessig-

ester nur ein Pyridazinderivat bildet, ob nun ein geringer oder grösserer Ueberschuss der Base angewendet wird. Lasse ich z. B. nur $1^1/_2$ Moleküle einwirken, so erhalte ich erst nach 84 Stunden eine Krystallisation, auch steht die Ausbeute des Carbonsäureesters hinter dem Produkt aus grösserem Ueberschuss zurück. Die Ausbeute ist am grössten, wenn man den Phenacylacetessigester zum Hydrazinhydrat fügt. Durch Berechnung habe ich gefunden, dass sich bei der Reaktion in Alkohol nur etwa zu 40% der Ausbeute das Pyridazinderivat bildet, während den übrigen Teil der andere Körper ausmacht, abgesehen von geringen armorphen Beimengungen.

Bei der kalten Verseifung endlich werden von dem noch nicht bekannten Körper vom Schmelzpunkt 167—168° nur 18% von der Menge des Rohproduktes gewonnen.

II. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenacylacetessigester in essigsaurer Lösung.

1. Einwirkung von gleichen Molekülen.

Zu diesem Zwecke verdünnte ich den Ester mit dem gleichen Volumen Eisessig, versetzte mit wenigen Tropfen Wasser und gab zu diesem Gemisch tropfenweise nach der Methode von Bülow das Hydrazinhydrat zu. Um eine homogene Mischung zu erzielen, gab ich noch eine geringe Menge absoluten Alkohol zu. Nach zwei Tagen war noch keine Krystallisation erfolgt, alsbald trat auch ölige Abscheidung, zum Teil sogar Verharzung auf.

2. Einwirkung von 2 Molekülen Hydrazinhydrat.

Der Ester wurde mit der doppelten Menge Eisessig vermischt, sodann zu diesem Gemisch die berechnete Menge Hydrazinhydrat zugegeben. Die entstehende Trübung wurde durch absoluten Alkohol beseitigt, und das Ganze stehen gelassen. Nach 12 Stunden war der grösste Teil zu Krystalldrusen erstarrt, auch aus dem Filtrat schieden sich noch reichliche Mengen von Krystallen aus.

Das Rohprodukt schmolz bei 87—89°. Unter dem Mikroskop waren es flache Nadeln von goldgelber Farbe, welche sehr dem Carbonsäureester ähnelten, den ich aus alkoholischer Lösung bekommen hatte. Der Körper wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, da aus Ligroïn, in dem er nur sehr schwer sich löst, die Substanz stark voluminös-schwammig ausfiel. Der Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisiren scharf bei 87—88°.

Der neue Körper ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Alkohol, Eisessig, Essigaether, schwer in Ligroïn, gar nicht in Petroleumaether.

Analyse.

Es gaben

I. 0,1010 g = 0,4043 g CO^2
0,1610 g = 0,0942 g H^2O

II. 0,1978 g = 20,5 ccm N bei 741 mm B und 21° T.

Berechnet auf $C^{14}H^{16}O^2N$:	Gefunden:
C = 68,82%	68,49%
H = 6,56%	6,56%
N = 11,48%	11,49%.

Die Analyse der Substanz stimmt mit derjenigen des in alkoholischer Lösung entstandenen Phenyl-

methyldihydropyridazinmonocarbonsäureesters überein. Da auch Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallform der vorstehenden Substanz mit denen des Dihydropyridazinderivates übereinstimmen, so dürfte an ihrer Identität nicht zu zweifeln sein. Zwar reagiert nach Bülow[1]) Hydrazinhydrat mit γ-Diketonsäureestern in essigsaurer Lösung unter Bildung von Amidopyrrolderivaten, die den betreffenden Dihydropyridazinabkömmlingen isomer sind. Da jedoch diese Reaktion bisher nur beim Diacetbernsteinsäureester eingehend studiert ist, so ist die Frage nach ihrer allgemeinen Giltigkeit noch nicht entschieden. Das Verhalten des Hydrazinhydrates gegen Phenacylacetessigester in essigsaurer Lösung scheint mir entschieden gegen die Allgemeinheit dieser Reaktion zu sprechen.

III. Einwirkung von Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung auf Acetophenonaceton (Phenacylaceton)

$C^6H^5COCH^2CH^2COCH^3$.

Die Darstellung desselbenfand nach C. Paal[2]) statt.

18 g metallisches Natrium wurden am Rückflusskühler in 225 g wasserfreiem Alkohol gelöst, und dieser Lösung von Natriumalkoholat 100 g frisch destillierter Acetessigester in kleinen Portionen durch den Kühler hinzugefügt. Zu dem nunmehr entstandenen Natriumacetessigester wurden in kürzeren Abständen 153 g Phenacylbromid hinzugegeben. Unter Abscheidung von Natriumbromid erfolgte Umsetzung

1) Ber. der Chem. Ges. XXXV, 4311.

2) Ber. der Chem. Ges. XXI, II.

zu Phenacylacetessigester in Form eines gelbbraunen Oeles. Der Ester wurde mittelst der berechneten Menge einer 2% Kaliumhydroxydlösung zu phenacylessigsaurem Kalium und Alkohol verseift. Durch verdünnte Schwefelsäure wurde die Säure in Freiheit gesetzt, welche schon in der Kälte unter Kohlensäureabspaltung in das Diketon überging. Durch Ausaethern der wässrigen Lösung erhielt ich dann das Phenacylaceton in Form eines rothbraunen schweren Oeles.

Erster Versuch.

Derselbe fand zunächst mit molekularen Mengen statt. Ich verdünnte berechnete Mengen Hydrazinhydrat und Diketon mit dem gleichen Volumen absolutem Alkohol und gab das Hydrazinhydrat zum Diketon, sodass letzteres stets im Ueberschuss vorhanden war. Es trat sofort Reaktion ein; unter Abkühlen und kräftigem Schütteln erstarrte das Gemisch zur Krystallmasse. Dieselbe wurde nach dem Abfiltrieren mit 75%igem Alkohol gewaschen und auf Thon gebracht; der Schmelzpunkt lag bei 135—137°. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden schwach gelbliche monokline (klinorhombische) Octaëder vom Schmelzpunkt 142° erhalten. Beim Erhitzen schmolz der Körper im Probierröhrchen zu einem klaren gelben Oele und erstarrte beim Erkalten nicht wieder krystallinisch. Er war leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigaether, Aether und Chloroform, weniger leicht in Alkohol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Petrolaether.

Analyse.

Es gaben: I. 0,2135 g = 0,5981 g CO^2
0,2135 g = 0,1382 g H^2O

II. 0,2303 g = 33,4 ccm N bei 738 mm B und 21,5 T.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2$:	Gefunden:
C = 76,75%	76,40%
H = 6,98%	7,19%
N = 16,27%	15,99%.

Aus der Analyse ergibt sich die Formel eines (3) Methyl-(6)Phenyl-Dihydropyridazins.

Die Bestimmung des Molekular-Gewichtes im Beckmann'schen Apparat durch Gefrierpunktserniedrigung ergab ein solches von 321 bezw. 326, sodass von obiger Substanz die bimolekulare Form $C^{22}H^{24}N^4$ vorlag.

Lösungsmittel:	Substanz:	Depression:
14,52 g Benzol	0,135 g	0,145°
15,32 g —	0,149 g	0,162°

Mol. Gew.:
gef. 321
— 326
Berechnet: 344.

In verdünnten Säuren war der Körper leicht löslich. Mit alkoholischer Salzsäure erhielt ich das Chlorhydrat, indem ich die Base in absolutem Alkohol löste und in diese Lösung einige Tropfen alkoholische Salzsäure gab und mit absolutem Aether überschich-

tete. Besser war die Ausbeute, wenn ich die Base in Essigaether löste, mit alkoholischer Salzsäure versetzte, mit Petrolaether, in dem der Körper völlig unlösslich ist, überschichtete und mit einem Krystall des salzsauren Salzes impfte. Es trat so alsbald Krystallabscheidung ein, die mit Petrolaether auf dem Filter gewaschen wurde. Das Salz bildete leichte glänzende, weisse Schuppen vom Schmelzpunkt 135°. Es war sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, wenig und schwer in Essigaether, unlöslich in Aethylaether. Die Chlorbestimmung wurde nach Carius ausgeführt.

Analyse.

Es gaben: 0,1816 g = 0,1224 g AgCl
0,1224 g = AgCl = 0,0302 g Cl.

Berechnet für $(C^{11}H^{12}N^2 . HCl)^2$:	Gefunden:
16,99 % Cl	16,63 %.

Um aus der salzsauren Lösung der Base diese wieder auszuscheiden, wurde erstere mit Ammoniak versetzt. Es trat aber amorphe kolloïdale Abscheidung ein, welche erst durch Reiben der Gefässwandungen mit einem Glasstabe krystallinisch wurde. Eine andere Probe der salzsauren Lösung der Base versuchte ich mit Natronlauge zu zersetzen; sie erwies sich aber als zu stark; der hierdurch abgeschiedene Teil war scheinbar verharzt, nicht krystallinisch, liess sich auch aus Alkohol nicht umkrystallisieren.

Eine salzsaure Lösung der Base wurde in einer Schale freiwillig verdunsten gelassen. Es hinterblieb ein blassgelber Rückstand, der unter dem Mikroskop ährenförmige Krystalle zeigte. Der Schmelzpunkt lag zwischen 170 und 180°.

Das Platinsalz der Base erhielt ich durch Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung derselben. Es schieden sich alsbald rotgelbe Mikrokrystalle reichlich ab. S. P. genau 120°. In kaltem Wasser unlöslich, löst sich das Salz beim Erhitzen, wobei die Flüssigkeit undurchsichtig wurde; nach dem Erkalten findet keine Krystallisation statt. In Aether unlöslich, löst es sich auch schwer in absolutem Alkohol. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich amorph und ölig ab.

Analyse.

Es gaben

0,1462 g geglüht = 0,0375 g Pt.

Berechnet für $(C^{11}H^{12}N^2)^2 . PtCl^4 . 2HCl$:	Gefunden:
25,81 % Pt.	25,65 %.

Mit Quecksilberchlorid erhielt ich in salzsaurer Lösung der Base weisse, glänzende, leichte, schuppenförmige Krystalle von S.P. 149—151°, welche sehr stark hygroskopisch sind.

Analyse.

In die absolut-alkoholische Lösung des Salzes wurde H^2S eingeleitet, das Sulfid nach dem Filtrieren und Auswaschen mit absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und schliesslich wieder mit Alkohol bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Es gaben

0,0886 g = 0,043 g HgS = 0,0371 g Hg.

Berechnet für $C^{11}H^{12}N^2HCl . HgCl^2$:	Gefunden:
41,74 % Hg	41,87 %.

Versetzte ich eine Lösung der Base in absolutem Alkohol mit einer ebensolchen von Sublimat, so schieden sich nach einstündigem Stehen spezifisch

leichte Krystallnadeln aus, welche dem Doppelsalz sehr ähnlich sahen. Diese Darstellung empfiehlt sich deshalb, weil das Doppelsalz sehr leicht wasserlöslich ist. Der Zusatz von Sublimatlösung erfolgt vor oder nach Hinzufügen einiger Tropfen alkoholischer Salzsäure.

Zwecks Gewinnung des Goldsalzes wurde der salzsauren Lösung der Base ein Tropfen einer konzentrierten Lösung von Goldchlorid zugefügt — es trat nach kurzer Zeit schon Reduktion ein.

Eine Probe der Base wurde in Salzsäure gelöst und mit Kaliumdichromatlösung versetzt — es trat sofort oder später Zersetzung ein; in grösserer Verdünnung löste sich alles.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit einer ebensolchen von Silbernitrat, so entsteht ein Niederschlag von AgCl unter gleichzeitiger Reduktion eines Teiles des überschüssigen Silbernitrates zu elementarem Silber.

Eine Probe der Base wurde mit Natriumnitrit und Essigsäure oxydiert. Die Mischung verharzte stark und wurde deshalb mit Aether ausgeschüttelt — es hinterblieb eine amorphe Masse von dunkelbrauner Farbe.

Eine andere Probe wurde in Alkohol gelöst, heiss mit H^2O^2 versetzt und nochmals zum Sieden erhitzt. Es krystallisierten nach einigen Stunden schöne, fast weisse Oktaëder aus, welche bei 133—135° schmolzen.

Nach Verlauf von einigen Wochen zeigte der Körper vom S.P. 142° nur noch einen solchen von 119° bezw. 129°. Es wurden nun Proben umkrystallisiert, und zwar aus Aether, Benzol, Alkohol, Essig-

aether, jedoch wurde der Schmelzpunkt 142° nicht wieder erreicht.

Um recht grosse Krystalle von der Base zu züchten, wurde sie in Essigaether gelöst und mit Petrolaether überschichtet — es resultierten so sehr grosse, undurchsichtige Krystalle. Versuche, den Körper noch in anderen Lösungsmitteln zu krystallisieren, ergaben folgendes Resultat:

Aus Petrolaether schied er sich amorph ab, aus Ligroïn in gelblichen unregelmässigen Komplexen.

Destillation des Körpers vom Schmelzpunkt 142°.

2 gr der analysenreinen Substanz wurden in vacuo destilliert. Bei 190° ging der Körper langsam über und war bei teilweise schnellem Steigen der Temperatur (die Hauptmenge bei 195°) bis 241° fast ohne Rücksand destilliert. Die Destillation fand bei 17 mm Druck statt. Es trat dabei, bevor das rotgelbe Oel überdestillierte, starke Gasentwicklung ein. In der Vorlage hatte das Destillat noch nach mehreren Stunden Sirupkonsistenz, ohne die geringste Krystallbildung zu zeigen. Auch Reiben mit einem Glasstab an den Gefässwandungen hatte keinen Erfolg. Die Abscheidung von Wasser bei der Destillation war relativ gering. Ich liess das Destillat in einer Kältemischung und später in dunklem Vacuum stehen; erst nach einigen Wochen war es kleinen Teils krystallinisch geworden. Mit Alkohol mehrmals verrieben, gab es weisse Krystalle, welche, unter dem Mikroskop gesehen, an das Ausgangsmaterial erinnerten, jedoch nur einen Schmelzpunkt von 133° zeigten. Von einer Analyse wurde Abstand genommen.

Reduktion des Körpers vom S.P. 142° mittels Natrium.

2 g Substanz wurden in 24 g absolutem Alkohol gelöst, am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt und dazu schnell 6 g Natrium in kleinen Stücken zugegeben, schliesslich noch so viel Alkohol, bis das entstandene Natriumalkoholat völlig gelöst war. Dann wurde Wasser zugesetzt, bis keine Ausfällung mehr entstand und das Gemisch mit Aether ausgeschüttelt; zuvor war vergeblich versucht worden, die Base mit Wasserdampf überzutreiben. Der Aether wurde grösstenteils abdestilliert, die aetherische Lösung der Base mit K^2CO^3 getrocknet und krystallisieren gelassen. Es schied sich aber ölig ab, sogar teilweise trat Gasentwicklung ein. Der Rückstand löste sich fast völlig in Salzsäure, war also meist basischen Charakters. Die filtrierte salzsaure Lösung der Base wurde stark verdünnt, um die freie Base mit Ammoniak wieder abzuscheiden; in einer konzentrierten Lösung fielen mit NH^3 kompakte Massen aus. Anfänglich rein weiss, wurde die Base bald gelb bis bräunlich. Umkrystallisatiou aus Alkohol war erfolglos. Deshalb wurde der Rückstand wieder in Salzsäure gelöst, der Alkohol verjagt und die Lösung im Vacuum verdunsten gelassen. Ein Tropfen gab verdunstet sehr schön gefiederte Mikrokrystalle des salzsauren Salzes. Dasselbe war nach dem Verdunsten der Hauptmenge völlig amorph, hellgelb, in Wasser opalisierend, besser in verdünntem Alkohol löslich.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zersetzte sich das salzsaure Salz, ebenso auch das amorphe, schwach rötliche Platinsalz. Eine Chlor- und Platinbestimmung

stimmte mit der Theorie nicht überein. Beim Goldsalz trat nach mehreren Stunden Reduktion ein.

Mit $HgCl^2$ gab die salzsaure Lösung des basischen Körpers reichlichen weissen Niederschlag, welcher sich auch bald zersetzte; er war gleichfalls amorph.

Versuch, das bei 142° schmelzende Dihydromethylphenylpyridazin zu einer Carbonsäure zu oxydieren.

0,5 g Substanz wurden mit 5%iger Salpetersäure im Einschlussrohr acht Stunden lang auf eine Temperatur von 150° erhitzt. Nach dieser Zeit war völlige Verharzung eingetreten.

Der Versuch wurde bei einer Temperatur von 100° wiederholt. Aber auch hier trat schon nach vier Stunden langem Erhitzen partielle Verharzung ein. Die übrige Lösung wurde filtriert und auf dem Wasserbade unter fortwährendem Zusatz von Wasser, um die nitrierende Wirkung der Säure zu mindern, eingedampft. Hieraus konnte keine krystallisierende Substanz isoliert werden.

Zweiter Versuch.

Einwirkung von $2^1/_2$ Molekülen Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Phenacylaceton.

Um das Verhalten von überschüssigem N^2H^4 zu dem Diketon kennen zu lernen, wurde vorerst der folgende orientierende Versuch angestellt. Berechnete Mengen Hydrazinhydrat verdünnte ich mit dem gleichen Volumen Alkokol und gab zu dieser Lösung die entsprechende Menge Diketon, welches seinerseits ebenfalls mit Alkohol verdünnt war; es

war also Hydrazinhydrat stets im Ueberschuss vorhanden.

Ueber Nacht krystallisierten olivengrüne Krystalle aus, welche der Form nach denen vom Schmelzpunkt 142° ähnlich waren, jedoch kompakter und zu grossen Drusen vereinigt. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde der S.P. bei 121—122° festgelegt.

Dieser Körper war in absolutem Alkohol bedeutend schwieriger löslich als der aus gleichen Molekülen Diketon und Hydrazinhydrat gewonnene. Um von diesem Körper ein salzsaures Salz darzustellen, wurde die alkoholische Lösung mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Es trat eine vorübergehende Gelbfärbung ein. Mit absolutem Aether überschichtet, fielen reichlich weisse Krystallnadeln aus. Schmelzpunkt 125 bis 127°.

Die salzsaure Lösung wurde im Ueberschuss mit einer konzentrierten Lösung von Platinchlorid beschickt — es schieden sich sofort gelbe Mikrokrystalle des Platinsalzes ab, welche unter dem Mikroskop unregelmässige Form zeigten. S.P. 128—130°. — Versetzte ich die Salzsaure Lösung der Base mit $HgCl^2$, so trat alsbald Krystallisation ein, welche durch Reiben der Gefässwandungen mit einem Glasstab noch befördert wurde. Dies Salz war sehr voluminös, weis-seidenglänzend und bildete gefiederte Nadeln. S.P. 154°. — Mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumdichromat versetzt, schieden sich in der salzsauren Lösung der Base nach längerem Stehen feine rote Nadeln aus.

Dritter Versuch.

Ich verdünnte das Diketon mit dem gleichen Volumen absolutem Alkohol und gab das Gemisch zu der berechneten Menge Hydrazinhydrat, sodass letzteres stets im Ueberschuss vorhanden war. Es trat sofort Reaktion ein, was sich durch starke Selbsterwärmung zu erkennen gab. Nach 12 Stunden waren reichlich Krystalldrusen abgeschieden, welche aus fast weissen Nadeln bestanden. Der neue Körper schmolz bei 104—105°, war aber offenbar nicht einheitlich, da makroskopisch weisse Partikelchen bemerkbar waren. Es war auch in absolutem Alkohol nicht ganz löslich. Im Probierrohr erhitzt, destillierte die Substanz unter teilweiser Zersetzung. Beim Versuch, das nicht krystallinische Destillat in verdünnter Salzsäure zu lösen, löste es sich nicht vollständig. Mit Ammoniak gefällt, fiel es amorph aus.

Zur Analyse wurde das Ganze durch fraktionierte Lösung mittelst Benzol zu trennen versucht. Ich erhielt so drei Fraktionen:

1. Fraktion stellte den in Benzol löslichen Teil des Rohkörpers dar, aus dem nach dem Verdunsten des Lösungsmittels sich nichts krystallinisch abschied. Der Rückstand bildete eine amorphe Masse, die nicht weiter untersucht wurde.
2. Fraktion das in heisem Benzol lösliche.
3. Fraktion das in Benzol unlösliche.

Von diesem schmolz die dritte Fraktion bei 110 bis 112°, während Fraktion 2 den Schmelzpunkt 104 bis 105° beibehalten hatte.

Analyse.

(Körper von S.P. 104—105°).

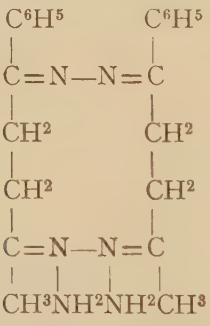
Es gaben

I. 0,1383 g = 0,3554 g Co^2
0,1383 g = 0,0940 g H^2O.

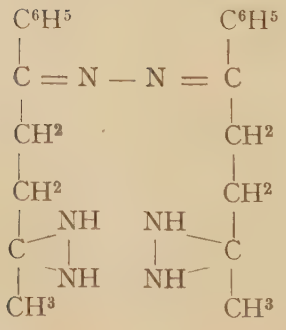
II. 0,1402 g = 28,8 ccm N bei 741 mm B und 25° T.

Berechnet auf $C_{22}H_{28}N_6$:	Gefunden:
C = 70,21%	70,08%
H = 7,44%	7,61%
N = 22,34%	22,32%.

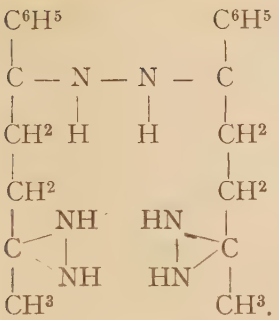
Hieraus würden sich dann die folgenden Konstitutionsformeln als möglich ergeben:



oder



oder



Vierter Versuch.

Die Einwirkung fand in dem gleichen Verhältnis, jedoch in umgekehrter Weise wie bei der vorigen Darstellung statt, sodass das Diketon stets im Ueberschuss vorhanden blieb.

Es schied sich so über Nacht eine weisse Krystallmasse aus; das Filtrat war noch gelb gefärbt, der Rückstand nach dem Auswaschen fast weiss. Unter dem Mikroskop zeigten sich die Krystalle als farblose Prismen, zum kleinen Teil amorph. Nach dem Umkrystallisieren hatte der Körper einen Schmelzpunkt von 110—113°.

Beim Erhitzen im Probierrohr destillierte er unter Abgabe von Wasser und entwickelte Ammoniak. Das braune und durchsichtige Destillat löste sich beim Erhitzen in absolutem Alkohol. Nach Zugabe von etwas Wasser nochmals erhitzt und einige Tropfen Salzsäure zugefügt, wurde die frei Base alsdann durch Ammoniak ausgefällt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Schmelzpunkt der auskrystallisierenden Substanz lag unscharf bei 90°. — In Ligroïn war das Destillat sehr schwierig löslich.

Die Base ist in Essigaether schwer löslich, doch beim längeren Kochen geht sie auch hierin in Lösung.

In Benzol löst sie sich beim Kochen bis auf eine Trübung. Die sich nach dem Filtrieren daraus abscheidenden Krystalle zeigen einen Schmelzpunkt von 110 –112°.

Der Körper war in Benzol schwer löslich. Da Eisessig, in dem sich die Base zwar leicht löste, erfahrungsgemäss aus Pyridazinderivaten leicht Hydrazin abspaltet, konnte auch dieses als Lösungsmittel für eine Bestimmung des Molekulargewichts nicht verwendet werden. Deshalb wurde von einer solchen überhaupt Abstand genommen.

Analyse.

Es gaben

I. 0,2573 g = 0,6646 g CO^2
0,2573 g = 0,1758 g H^2O.

II. 0,1794 g = 35 ccm N bei 742 mm B und 15° T.

Berechnet für: $C^{22}H^{28}N^6$.	Gefunden:
C = 70,20%	70,44%
H = 7,44%	7,59%
N = 22,34%	22,29%.

Der Analyse zufolge ist die Substanz isomer mit derjenigen der leichter löslichen Fraktion von S.P. 104—105° und es kommt ihr zweifellos eine der vorstehend angeführten Strukturformeln zu.

Destillation des Körpers vom S.P. 110—113° in vacuo.

2 g der analysenreinen Substanz wurden bei 20 mm Druck über freier Flamme destilliert. Bei 185—190° ging ein gelbes Oel über, welches in der Vorlage bald krystallinisch erstarrte. Im letzten Stadium der Destillation ging schon etwas Zersetzungsprodukt mit über, weil die Temperatur schliesslich,

um eine möglichst grosse Ausbeute zu erlangen, weit über 200° gesteigert wurde. Um das Destillat von diesem zu befreien, wurde das ganze in schwach salzsäurehaltigem Wasser gelöst, die ölartigen Beimengungen konnten abfiltriert werden. Das Filtrat wurde mit NH^3 gesättigt, worauf die freie Base ausfiel. Durch Reiben der Gefässwandung wurde dieselbe alsbald krystallinisch und liess sich direkt abfiltrieren. Die weissen Krystalle wurden bald schwach geblich. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde ein unscharfer Schmelzpunkt bei 88° festgestellt. Da die Substanz deshalb als rein nicht betrachtet werden konnte, und ein Krystallisationsversuch aus verdünntem Alkohol kleine deutliche, noch besser aus Benzol-Ligroïn dunkle, aber wohlausgebildete Nadeln ergab, welche letzteren den Schmelzpunkt 95—98° zeigten, diejenigen aus Alkohol einen solchen von 80—82°, so wurde das ganze trockene Destillat in Essigaether-Ligroïn gelöst. Aus diesem Gemisch schieden sich aber verschiedene Formen ab. Die Krystalle wurden dann nochmals in Alkohol dilutus umkrystallisiert, es konnte jedoch kein konstanter Schmelzpunkt erreicht werden. Eine Probe wurde in über Natrium getrocknetem Petrolaether gelöst — es schieden sich aber in zwei verschiedenen Versuchen nur kleine gelbliche Partikelchen aus, welche völlig amorph waren.

Den Körper in eine Acetylverbindung überzuzuführen, war gleichfalls unmöglich.

Es wurden nun nochmals 3 g des Körpers vom Schmelzpunkt 110—113° in vacuo destilliert, das krystallinische Destillat in stark verdünnter Salzsäure gelöst, die Base mit Ammoniak frei gemacht und abfiltriert. Die also erhaltenen Krystalle wurden noch-

mals unter gewöhnlichem Druck destilliert. Sie schmolzen bei 108° und destillierten bei 305°. Auch dies Destillat krystallisierte sofort. Nach dem Trocknen zeigte es einen Schmelzpunkt von 92—93°.

Analyse.

Gefunden:

I. 0,2078 g = 0,5585 g CO^2
0,2078 g = 0,1078 g H^2O
II. 0,1503 g = 21 ccm N bei 731 mm B und 13° T.

Berechnet: C = 73,3%
H = 5,76%
N = 15,89%.

Aus den bei der Analyse gefundenen Prozentzahlen berechnet sich die Formel $C_{18}H_{17}N_3O$. Eine derartige Formel lässt sich ohne die Annahme komplizierter Spaltungen von einer Substanz $C_{22}H_{18}N^6$ unmöglich ableiten. Die Frage nach der chemischen Natur des Destillationsproduktes muss daher dahingestellt bleiben.

Fünfter Versuch.

Einwirkung von 3 Molekülen Hydrazinhydrat auf 1 Moleküle Phenacylaceton.

Sowohl die Lösung des Hydrazinhydrates als auch das Diketon vermischte ich mit dem gleichen Volumen Alkohol und gab beides zusammen. Das Gemisch reagierte sofort durch Erwärmen, und nach 10 Minuten trat Krystallisation ein. Ich filtrierte vom Krystallbrei ab und trocknete bei Lichtabschluss im Vacuum. Die Krystalle erwiesen sich als zu Drusen vereinigte Nadeln und Komplexe vom Schmelzpunkt 120—125°. Der Körper zeigte einen Stickstoffgehalt

von 21,76% und war nicht wie anzunehmen, in Alkohol glatt löslich, auch beim Erwärmen. Da die Annahme vorlag, die Krystalle möchten aus zwei verschiedenen Körpern bestehen, wurden sie mit der eben nötigen Menge absoluten Alkohols 2 Stunden im Kolben mit Steigerohr bei gelindem Sieden erhalten, wodurch völlige Lösung eintrat. Nach längerem Stehen krystallisierte ein Teil in fast weissen Krystallbüscheln aus. Der Schmelzpunkt wurde bei 116 bis 120° fixiert. Der Körper färbte sich bei 116° und schmolz langsam bis 120°. Auch diese Krystalle besassen die Form dünner Prismen. Der Rest der Lösung wurde, da sich beim weiteren Abdunsten der Körper ölig abschied, mit einigen Krystallen (Zusatz von Wasser und Aether) geimpft und zur Krystallisation bei Seite gesetzt, wodurch eine gute Ausbeute erzielt wurde. Die Analyse ergab einen Gehalt von 22,53% N, was dem durch Einwirkung von $1^1/_2$ Molekülen Hydrazinhydrat auf Diketon erhaltenen Körper entsprach[1]). Demnach wirken auch von den 3 Molekülen Hydrazinhydrat wohl nur $1^1/_2$ Moleküle auf das Diketon ein.

Von dem Körper mit einem Gehalt von 21,76% N stellte ich ein Goldsalz dar, indem ich eine Probe in absolutem Alkohol löste, mit einer Lösung von Goldchlorid versetzte und mit Aether überschichtete. Es trat sofort starke Reduktion ein. Nach längerem Stehen hinterblieben nach Verdunsten des Alkohol-Aethers goldgelbe Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 124—129°.

Ferner gewann ich aus dem Körper vom Schmelzpunkt 116—120° nach demselben Verfahren ein dem

---

1) Dissertation, Deucks, 1902, pag. 23.

obigen ähnliches Goldsalz, welches bei 116—120° schmolz. Hiebei trat nur schwache Reduktion ein.

Einwirkung von Hydrazinhydrat ex tempore mittels Hydrazinsulfat und Kalilauge auf Phenacylaceton.

In der Erwartung, das teure Hydrazinhydrat durch die billigen Hydrazinsalze ersetzen zu können, wurde versucht, an Stelle des ersteren Hydrazinsulfat und Kalilauge zu verwenden. Leider rechtfertigte der Versuch nicht die gehegten Erwartungen. Ich ging aus von 10 g Hydrazinsulfat und benötigte hierzu 8,6 g KOH. Die hierdurch theoretisch erzielten 2,46 g $NH^2 . NH^2$ sollten als 3 Moleküle auf 4,51 g Diketon einwirken.

Deshalb gab ich 10 g Hydrazinsulfat zu der Lösung von 8,6 g KOH in 10 g H^2O, fügte zu diesem Gemisch 6 g Diketon und stellte zur Reaktion bei Seite. Nach dem Filtrieren blieb ein Rückstand, welcher bald stark verharzte; feucht wurde und sich gelb bis braun färbte. In absolutem Alkohol gelöst und abgedunstet, blieb ein harziger Rückstand, welcher beim Verreiben mit Alkohol einen mikrokrystallinen, z. T. amorphen Körper abschied. Nach dem Trocknen auf Thon zeigten die Krystalle einen Schmelzpunkt von 135—136°. Theoretisch müsste dieser Körper, vorausgesetzt die gleiche Einwirkung des ex tempore hergestellten Hydrazinhydrates, der Substanz mit einem Schmelzpunkt 120—125° entsprechen.

Das Filtrat enthielt noch reichlich uuverbrauchtes Diketon; es schied sich alsbald eine schmierige Harzmasse ab.

IV.

1. Einwirkung von gleichen Molekülen Hydrazinhydrat auf Phenacylaceton in Eisessig-Lösung.

Die 50%ige Lösung von Hydrazinhydrat vermischte ich mit dem gleichen Volumen Eissessig und einigen Tropfen Wasser und gab diese Mischung zu dem berechneten Quantum des Diketons. Die entstehende Trübung wurde durch absoluten Alkohol in Lösung gebracht. Es trat alsbald starke Erwärmung ein und die Flüssigkeit färbte sich tief dunkelbraun. Nach zwölfstündigem Stehen schied sich eine harte Krystallkruste ab. Es wurde abgegossen, und mit 50%igem Alkohol die Krystallmasse auf das Filter gebracht, gewaschen und getrocknet.

Unter dem Mikroskop war der grösste Teil krystallinisch, zum kleineren Teil amorph. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 135—137°. Aus der Mutterlauge, die sich smaragdgrün färbte und ein schwarzes Oel abschied, konnte eine krystallisierbare Substanz nicht mehr isoliert werden.

Der neue Körper löste sich ziemlich leicht in heissem Benzol, kaltem Chloroform, Essigaether, Aceton, Eisessig, schwer in Petrolaether und Ligroïn. Aus verdünntem Alkohol konnte er durch Krystallisation rein erhalten werden. Dies so erhaltene Produkt stellte blendend weisse schräg abgeschnittene Rhomboëder dar und schmolz bei 136°. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 140—142° und blieb dann unverändert. Nach zweistündigem Erhitzen auf 78° gab es 0,8% des Gewichtes an Flüssigkeit ab und

schmolz dann bei derselben Temperatur. Nur kurzes Erhitzen auf 98° vertrug die Substanz nicht mehr ohne teilweise Zersetzung.

Analyse.

Es gaben

I. 0,1709 g = 0,4795 g CO^2
0,1709 g = 0,1108 g H^2O.

II. 0,1684 g = 25 ccm N bei 738 mm B und 22° T.

Berechnet auf $C_{11}H_{12}N_2$.	Gefunden:
C = 76,75%	76,52%
H = 6,98%	7,27%
N = 16,27%	16,31%.

Diese Analyse stimmt nun mit derjenigen des Körpers überein, welcher unter äquimolekularen Verhältnissen in einer mit Alkohol versetzten Lösung entstanden war. Der neue Körper destillierte ohne Zersetzung und wurde beim Erkalten zum grossen Teil wieder krystallinisch. Dieses Destillat löste sich leicht wieder in Salzsäure. In dieser Lösung wurde durch geringen Zusatz von Wasser die Base ausgeschieden, durch Ueberschuss von Wasser aber wieder in Lösung gebracht. Beim Verbrennen der Substanz mit CuO trat ein eigenartig rot gefärbtes Sublimat auf.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, die nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode von Beckmann ausgeführt wurde, ergab, dass die durch die Analyse gefundene atomistische Formel verdoppelt werden muss.

Gewicht des Lösungsmittels:	Substanz:
19,5 g Benzol	0,165 g

Depression:
0,13°.

Mol. Gew. berechnet: 344
— — gefunden: 325.

In verdünnt salzsaurer Lösung erhielt ich durch Fällung mit einer konzentrierten Lösung von $PtCl^4$ ein gut krystallisierendes Salz, welches bei 154° unter Zersetzung schmolz. Trotz mehrfacher Versuche gelang es mir nur einmal, dasselbe aus heissem Wasser umzukrystallisieren. Die so gewonnenen gezähnten, flachen Nadeln von goldgelber Farbe schmolzen bei 179° glatt.

Das Ergebnis der Analyse, die Molekulargewichtsbestimmung und die Löslichkeitsverhältnisse des vorstehend beschriebenen Körpers stimmen völlig überein mit denen der weiter oben beschriebenen Substanz, welche sich bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen von Phenacylaceton und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung bildet und welche als dimolekulares Methylphenyldihydropyridazin aufzufassen ist. Wie beim Phenacylacetessigaether entstehen also auch bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenacylaceton, gleichgiltig ob man in alkoholischer oder essigsaurer Lösung arbeitet, identische Produkte. Um die Identität der in alkoholischer und in essigsaurer Lösung entstandenen Körper völlig sicher zu stellen, wurden folgende Versuche ausgeführt. Die durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigten Präparate wurden vorerst auf ihren Schmelzpunkt geprüft. Das aus alkoholischer Lösung entstandene dimolekulare Methylphenylpyridazin zeigte den S.P. 141—142°, das aus essigsaurer Lösung dargestellte schmolz bei 140 bis 142°, beide Substanzen mit einander gemischt, ergaben wieder einen S.P. von 141—142°. Um ganz sicher zu gehen, wurden auch die Schmelzpunkte

eines Derivates desselben, und zwar der Sublimatverbindung bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde je eine Probe der beiden Präparate in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung versetzt. Die Sublimatsalze fielen hierbei in Form weisser, voluminöser Niederschläge aus, die aus feinen Nädelchen bestanden. Der Schmelzpunkt des Sublimatsalzes der aus alkoholischer Lösung entstandenen Verbindung lag bei 150—153°, derjenige des Salzes der in essigsaurer Lösung entstandenen Base bei 156—161°. Als die Niederschläge aus beiden Verbindungen in konzentrierter Lösung erzeugt und durch Kochen wieder gelöst wurden, krystallisierte das Salz der ersteren Verbindung in atlasglänzenden, länglichen Blättern aus vom S.P. 151—154°, das Salz der zweiten Substanz krystallisierte in weissen atlasglänzenden flachen Nadeln, die bei 153—154° schmolzen. Nach diesen Ergebnissen kann an der Identität der in alkoholischer und essigsaurer Lösung gebildeten Dihydropyridazinderivate nicht gezweifelt werden. Es zeigt sich also auch in diesem Falle, dass die von Bülow beobachtete Bildung von Amidopyrrolderivaten aus Hydrazinhydrat und Diacetbernsteinsäureester nicht für alle γ-Diketone und ihre Derivate zutrifft.

2. Einwirkung von $2^1/_2$ Molekülen N^2H^4 auf Phenacylaceton in saurer Lösung.

Nach dem Vermischen von Hydrazinhydrat mit dem gleichen Volumen Eisessig und einigen Tropfen Wasser gab ich in dies Gemisch sofort in berechneter Menge das Diketon und fügte bis zur Lösung Alkohol hinzu. Es trat auch hier starke Erwärmung ein. Nach zwölfstündigem Stehen schieden sich reichliche

Krystallkrusten ab, die mit verdünntem Alkohol gewaschen wurden. Das Rohprodukt bestand aus grossen Krystallen, welche sich mit dem dimolekularen Methylphenyldihdropyridazin identisch erwiesen; es enthielt aber viel von einer amorphen roten Verunreinigung. S.P. 134—136°. Der Körper verhielt sich gegen Lösungsmittel analog dem aus gleichen Molekülen. Seine Lösungen in Eisessig und Alkohol waren jedoch intensiv gelb gefärbt. Da Trennungsversuche von der roten Beimengung, welche sich bei einer Temperatur von 204—220° zersetzte, unter starker Verkohlung, vergeblich waren, wurde von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. Paal für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Vita.

Ich, Otto Hermann Richard Matzdorff, geboren am 31. Januar 1875 zu Züllichau (Preussen) als Sohn des Ratsherrn, späteren, nunmehr verstorbenen Bürgermeisters Wilhelm Matzdorff zu Cottbus und seiner Ehefrau Emilie, geborene Bréton, beiderseits protestantischer Konfession, besuchte das königl. Friedr. Wilhelms-Gymnasium zu Cottbus bis Obersecunda und begann darauf die pharmaceutische Laufbahn. Im Juni 1896 bestand ich an der kgl. Regierung zu Frankfurt a/Oder die erste, im November 1900 die Approbationsprüfung am Polytechnikum Braunschweig. Nach kurzer Unterbrechung begann ich das Studium der Chemie in Erlangen, bestand im Dezember 1903 das Verbandexamen und fertigte dann im Chemisch-Pharmazeutischen Institut des Herrn Prof. Dr. C. Paal diese Arbeit, worauf hin mir nach einer mündlichen Prüfung am 27. Juli 1904 die philosophische Doktorwürde erteilt worden ist.